

氏名・(本籍)	カトウ 効川 角倉 孝典 (富山県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	乙第理31号
学位授与の日付	平成26年3月20日
学位授与の要件	学位規程第4条第3項該当(論文博士)
学位論文題目	モリブデン材料における炭素の拡散挙動およびそれを利用した粒界強化に関する研究
論文審査委員	主査 教授 平岡 裕 副査 教授 米田 稔 教授 蜷川 清隆 教授 金谷 輝人 准教授 中川 恵友 特任教授 高田 潤 (岡山大学)

## 論文内容の要旨

申請者氏名 角倉 孝典

---

論文題目：モリブデン材料における炭素の拡散挙動およびそれを利用した粒界強化に関する研究

融点が 2000K 以上であるような金属を一般に高融点金属と呼んでいる。その中でもモリブデンは、電気・熱的伝導性、中温度域までの機械的強度、熱膨張率、製造加工性などの観点から、現在、幅広い分野で使用されている。しかしながら、本材料は、加熱などにより結晶粒径が大きくなると（再結晶、溶接部など）、著しいぜい化を引き起こす。これが“低温ぜい性”あるいは“延性－ぜい性遷移”と呼ばれる現象である。このような現象は粒界自体のぜい弱さに関連があるものとして解釈されている。進入型元素である炭素はひじょうに特異で、ごく少量添加することによりモリブデンの粒界を効果的に強くすることができる。しかしながら、モリブデン材料ごとに最適な炭素量が異なるし、また炭素による低温ぜい性改善あるいは粒界強化の機構についてもまだ不明の点が多く残されている。さらに、TZM 合金はある程度高い温度域だけでなく低温域においても非常に優れた機械的特性を発揮する代表的なモリブデン合金である。しかしながら、本材料は上述した炭素に加えて活性な合金元素（チタン、ジルコニウム）を相当量含んでいる。このため、特に低温域での機械的特性について、TZM 合金と純モリブデンにおける大きな違いの説明あるいは粒界強化の機構について、やはりじゅうぶんに明らかにされていない。

モリブデン中における炭素原子の振る舞いを知る上で、炭素原子の拡散挙動を調べることは非常に有益な知見を得ることができる。このため、本研究では二種類の純モリブデンと TZM 合金における炭素原子の拡散挙動を調べた。なお、TZM 合金について、炭素添加前に炭素脱離処理による炭素の除去を試みた。炭素添加は固体炭化法を利用して、従来の研究に比べてかなり低い温度域で処理を行

った。また、本研究では、炭素拡散距離を見積もる際に、炭素添加によってモリブデンの粒界が強化され同時に破断様相が粒界破断型から粒内破断型に大きく変化することを利用した。まず、三種類のモリブデン材料に対して、試料表面から中心までの破断様相（粒界破面率）の変化を詳しく調べた。つぎに、このような変化から炭素原子の拡散距離を見積もった。さらに、拡散距離と処理時間の関係を調べると共に、得られた関係（式）を用いて炭素原子の拡散に係わるパラメータ（活性化エネルギー、定数項）を求めた。最後に、モリブデン材料における炭素原子の拡散挙動に及ぼすマイクロ組織（ポア、結晶粒径）、化学組成（合金元素）および粒界性格の影響について考察すると共に、本研究のように比較的低い温度域でのモリブデン材料における炭素原子の拡散機構について言及した。つづいて、三点曲げ試験を用いて各種材料の低温域での強度特性を調べた。ここで用いた材料は拡散挙動の研究に用いたものと同じで、二種類の純モリブデンと TZM 合金であった。純モリブデンに対して比較的低い温度域で炭素添加を行った。なお、炭素添加は固体炭化法を利用して行った。また、TZM 合金に対してかなり高い温度で熱処理を施した。まず、強度特性の温度変化から二つのパラメータ（臨界応力及び臨界温度）を見積もった。臨界応力はクラックの開始および伝播に要する応力で、見かけの“粒界強さ”を表す量である。一方、臨界温度は延性－ぜい性遷移温度の一つで、臨界温度の逆数は“低温延性”を表す量である。さらに、臨界応力と破断様相（粒界破面率）の関係から、見かけの“粒内強さ”を見積もった。以上により、モリブデンの粒界強化のための最適炭素量（炭素増加量）を決定した。また、粒界強さ（あるいは低温延性）に及ぼすマイクロ組織（ポア、結晶粒径・形状）、化学組成（合金元素、炭素）および粒界性格の影響について考察すると共に、モリブデン材料における粒界強化の機構についても言及した。

まず、モリブデン材料における炭素の拡散挙動について以下の結果が得られた。

1) いずれの材料に対しても拡散距離と炭素添加のための処理時間の間に直線関係が成立した。かなり高い温度域で炭素添加を行った場合（従来の研究）、拡散距離と処理時間の間に平方根の関係が成立し、本研究の結果と一致しない。理由として、本研究と従来の研究での拡散機構の相異が推察される。

2) 活性化エネルギーあるいは定数項は、マイクロ組織（ポア、結晶粒径）、化学組成（合金元素）および粒界性格の影響を受ける。したがって、各種モリブデン材料における拡散挙動の違いは、これら

各因子の違いが重畳した結果、生じたものであると解釈された。

3) 比較的低い温度域における炭素原子の拡散機構は“粒界拡散”が主体である。

つぎに、モリブデン材料の低温域における機械的特性について、以下の結果が得られた。

1) 純モリブデンの粒界強さ（あるいは低温延性）および粒内強さは、一定の炭素増加量で極値を示した。なお、最適炭素増加量は材料によって異なった。

2) モリブデンの粒界強化（あるいは低温延性改善）について、ミクロ組織（結晶粒径）、化学組成（炭素）および粒界性格の効果が“主体的”で、ミクロ組織（ポア、結晶粒形）、化学組成（チタン、ジルコニウム）などの効果は“副次的”であると言える。

3) モリブデンの粒界強化は、析出粒子などによるものでなく、炭素原子によることが推察された。

## 発表論文

### 1 研究論文（査読有り）

(1) Y.Hiraoka, K.Imamura, T.Kadokura, Y.Yamamoto

“Carbon diffusion behavior in molybdenum at relatively low temperatures”

Journal of Alloys & Compounds, 489 (2010) pp.42-46

(2) T.Kadokura, Y.Hiraoka, Y.Yamamoto, K.Okamoto

“Change of mechanical property and fracture mode of molybdenum by carbon addition”

Materials Transactions, 51 (2010) pp.1296-1301

(3) 角倉孝典, 平岡 裕, 池ヶ谷明彦

“モリブデン焼結体の密度およびミクロ組織に及ぼす焼結条件の影響”

粉体および粉末冶金, Vol.58 (2011) pp.655-660

(4) 角倉孝典, 平岡 裕, 池ヶ谷明彦

“モリブデン合金の強度および延性に及ぼす結晶粒性状の影響”

粉体および粉末冶金, Vol.62, No.2 (2014) 掲載予定

2－1 国際会議プロシーディング（査読有り）

（１）T.Kadokura, Y.Hiraoka, Y.Yamamoto, K.Imamura, K.Matsumoto

“Improvement of strength and ductility of molybdenum materials by carbon diffusion”

Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Tungsten, Refractory & Hardmaterials, MPIF, (2008) 8-13～  
8-20(8 pages)

（２）Y.Hiraoka, K.Matsumoto, K.Imamura, T.Kadokura, Y.Yamamoto

“Carbon diffusion behavior of sintered molybdenum”

Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Tungsten, Refractory & Hardmaterials, MPIF, (2008) 8-21～  
8-29(9 pages)

（３）T.Kadokura, Y.Hiraoka, A.Ikegaya

“Effects of heat treatment on the mechanical properties of carbon-added molybdenum”

Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibitions, Yokohama/Japan (2012)  
18E-T10-4(6 pages)

2－2 国際会議プロシーディング（査読無し）

（１）T.Kadokura, Y.Hiraoka, T.Itohara, A.Ikegaya

“The study on high temperature stability of carbon in carbon-added molybdenum and  
TZM alloy”

Proceedings of the 18th Plansee Seminar, Reutte-in-Tirol/Austria (2013) RM3 (10 pages)

## 審査結果の要旨

本論文は、モリブデンを含めた高融点金属材料を製造している国内有数の企業に所属している筆者が8年余りの期間に得た研究成果を中心にまとめたものである。これまで長年に渡って懸案であった、モリブデンの粒界強化に対する炭素の役割を明らかにすることを最終目標としている。

まず、モリブデン中における炭素の振る舞い、具体的には炭素原子の拡散挙動および拡散機構について議論した(第2章)。対象材料は二種類の純モリブデン(市販材および焼結体)と一種類のモリブデン合金(TZM合金)であった。これらの材料に対して、固体炭化法を用いて比較的低い温度域で炭素添加を行った。なお、筆者は炭素の拡散距離を決定する際、ごく少量の炭素によって破断様相が大きく変化することを利用した。その結果、炭素拡散距離と処理時間の間に直線関係が成り立つことを明らかにした。本結果は、より高い温度域で両者の間に成立する関係(いわゆる平方根の関係)と一致しなかった。また、比較的低い温度域における炭素の主たる移動経路は結晶粒界であることが推察された。つぎに、得られたデータをアレニウスプロットして、拡散のための活性化エネルギーおよび定数項を算出した。まず、活性化エネルギーについて、ポアの存在、粒界性格、合金元素等の影響はあまり大きくないが、結晶粒径の影響は無視できないことが推察された。一方、定数項について、以上の各因子はいずれも影響を及ぼすことが推察された。

つぎに、モリブデンの粒界強化に対する炭素および化学組成、ミクロ組織、粒界性格などの影響について議論した(第3章)。対象材料は拡散実験と同じく二種類の純モリブデンおよび一種類のモリブデン合金であった。拡散実験の結果を参考にして、固体炭化法を用いて比較的低い温度域で炭素添加を行った。まず、モリブデンの粒界強化のための最適条件あるいは最適な炭素増加量を決定した。そして、粒界強化に寄与するのは炭化物のような析出粒子でなくて、炭素原子であることが推察された。また、ポアの存在あるいは粒界性格の違いは、粒界強化のための最適条件あるいは最適な炭素増加量に影響を与えることを明らかにした。最後に、TZM合金におけるひじょうに優れた強度特性と低温延性は、微細な結晶粒組織および炭素(量)による効果が主体的で、合金元素あるいは結晶粒形の効果は副次的であると結論された。さらに、粒界上の析出粒子の粗大化は粒界強さに対してマイナス効果を及ぼすことが推察された。

以上により、本論文は特に低い温度域におけるモリブデン中の炭素原子の拡散挙動および拡散機構を明らかにすると共に、それを利用してモリブデンの粒界強化のための道筋を明確にするものである。学術面で有意義であると共に、将来的に材料開発に向けて応用面でもひじょうに有用な知見を与えるものである。よって、本審査委員会は本論文が学位論文に値する内容を備えており、申請者は博士(理学)の学位を受ける資格を有するものと認める。